

through the plasma column. In multiple-arc embodiments a plurality of substrate holders defining a plurality of arc channels may be aligned coaxially or distributed transversely about the reaction zone.

125: 64844k Spray coating of polymer composites with aluminum using electric-arc unit with wire feed. Vasilev, Robert A.; Goldshtejn, Yakov A.; Gonopolskij, Adam M.; Doniants, Nikolaj G.; Tilman, Eduard S. Russia. Russ. RU 2,051,199 (Cl. C23C4/12), 27 Dec 1995, Appl. 93,052,680, 26 Nov 1993 (Russ). From *Izobreteniya* 1995, (36), 226. Title only translated.

125: 64845m Method for detecting a coating material on a substrate. Hahn, Mark Howard; Patterson, Mary Lynn (A T and T Corp., USA) Eur. Pat. Appl. EP 715,162 (Cl. G01N13/02), 5 Jun 1996, US Appl. 346,454, 29 Nov 1994; 8 pp. (Eng). A method for detecting the presence of a coating material, particularly an org. solderability preservative, such as imidazole, on a copper substrate, forming an image of the droplet and measuring the contact angle between the wall of the droplet and the surface of the substrate.

125: 64846n Method for manufacture of metal masks for manufacture of printed circuit boards. Nakai, Tooru (Ibiden Co Ltd, Japan) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 08,118,585 [96,118,585] (Cl. B41C1/14), 14 May 1996, Appl. 94/255,835, 20 Oct 1994; 6 pp. (Japan). The method comprises coating a resist on a smooth stainless steel or Cu substrate in a desired pattern, electroless coating a metal (preferably, Ni) on the substrate, soft etching, and peeling the metal coating from the substrate. The stainless steel substrate may be coated with a rough layer of Cu by electroplating.

125: 64847p Method and apparatus for coating of doctor blades for gravure. Kaneko, Mitsuru (Nippon Nyuu Kuroomu Kk, Japan) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 08,118,586 [96,118,586] (Cl. B41F9/08), 14 May 1996, Appl. 94/281,542, 21 Oct 1994; 5 pp. (Japan). The method comprises alkali degreasing, water rinsing, acid etching, water rinsing, electroless coating, electroplating, etc. on a continuous line. The app. consists of a payoff reel to feed a strip to troughs connected in series, polishing means, and provisions for electroplating.

125: 64848q Method for cleaning machined metal parts. Soejima, Toshiaki; Shishido, Nobuyuki; Iwamoto, Toshihiro; Nakajima, Kimio; Shimizu, Atsuo (Mitsubishi Kasei Eng; Mitsubishi Chem Corp, Japan) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 08,117,703 [96,117,703] (Cl. B08B3/04), 14 May 1996, Appl. 94/278,338, 18 Oct 1994; 6 pp. (Japan). The method comprises removal of oil from machined metal parts (in batches) on a continuous line consisting of 2 cleaning trough, a rinsing trough, a drying trough with each batch staying in each trough for the same period of time. The metal parts are cleaned with an aq. soln. of a water-sol. solvent. The method has advantage of short idle time.

125: 64849r Inner wall-coated copper or copper alloy pipes and their manufacture. Kuroda, Taro (Kobe Steel Ltd, Japan) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 08,120,456 [96,120,456] (Cl. C23C18/31), 14 May 1996, Appl. 94/282,548, 21 Oct 1994; 5 pp. (Japan). The Cu or Cu alloy pipes are coated with a layer of Sn or a Sn-Cu alloy on the inner wall 0.1-4.0  $\mu\text{m}$  thick, and the grains in the coating are flattened along the pipe direction. The pipes are coated by electroless coating (redn. or replacement type) to form a Sn or a Sn-Cu layer on the inner wall, the coated pipes are drawn for grain flattening, followed by heat treatment. The pipes are used for hot water supply.

125: 64850j Composite coating of sliding parts. Kobayashi, Toshimasa (Sankyo Seiki Seisakusho Kk, Japan) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 08,120,457 [96,120,457] (Cl. C23C18/52), 14 May 1996, Appl. 94/281,162, 20 Oct 1994; 8 pp. (Japan). F-contg. mica is pulverized at a swelled state to  $\leq 2 \mu\text{m}$  and used as dispersant for composite coating of sliding parts such as Ni. The process prevents deposition of abnormal spheres. Thus, composite coating comprising Ni-P and finely powd. F-contg. mica was formed on a sliding part by the invention method.

125: 64851k Corrosion-resistant aluminum alloy parts and their manufacture and aluminum alloy wheels. Yokoyama, Shigeki; Kawase, Susumu; Onishi, Nobutsugu (Hitachi Metals Ltd, Japan) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 08,120,459 [96,120,459] (Cl. C23C22/00), 14 May 1996, Appl. 94/253,100, 19 Oct 1994; 5 pp. (Japan). The Al alloy parts have chromate coatings, where the ratio of absorbancy by OH group in the chromate coatings to that the absorbance after heating at 300° is  $\leq 1.8$ . The av. thickness of the chromate coatings is 3-80  $\text{g}/\text{m}^2$ . The Al alloy parts are manufd. by dipping Al alloy parts in a chromating soln. and heating at 140-300°. The Al alloy wheels have same chromate coatings as those described above.

125: 64852m Chemical conversion solutions for artificial patina and formation of artificial patina on copper or copper alloy. Yamaguchi, Hiroshi; Hasegawa, Hironori; Taniguchi, Koichiro; Morimoto, Kazunari (Mitsui Mining & Smelting Co, Japan) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 08,120,460 [96,120,460] (Cl. C23C22/12), 14 May 1996, Appl. 94/279,774, 20 Oct 1994; 3 pp. (Japan). The conversion coating solns. contain  $\text{ZnCl}_2$  10-200,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  50-500,  $\text{H}_2\text{O}_2$  20-200  $\text{g}/\text{L}$ , and balance water with pH -1 to 2, preferably -0.5 to 0.4. Optionally, the conversion coating solns. further contain  $\text{NaOH} \leq 50$ ,  $\text{Zn} \leq 50$ , and/or  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ , and/or EDTA  $\leq 10 \text{ g}/\text{L}$ . Cu or Cu alloy materials are coated with the conversion coating soln. at  $\geq 20 \text{ g}/\text{m}^2$  (as dry film) and cured at 20-80° and  $\geq 60\%$  humidity to form artificial patina.

125: 64853n Apparatus for surface treatment of wafers with chemicals. Kobayashi, Takaki (Nippon Electric Co, Japan) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 08,120,462 [96,120,462] (Cl. C23C22/73), 14 May 1996, Appl. 94/252,029, 18 Oct 1994; 5 pp. (Japan). The app. consists of an overflow type trough, a pump for circulating of the bath, a filter for removal of pots., a secondary temp. regulator to adjust the temp. of the

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-120460

(43) 公開日 平成8年(1996)5月14日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

C 23 C 22/12

22/52

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数 4 F D (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平6-279774

(22) 出願日 平成6年(1994)10月20日

(71) 出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号

(72) 発明者 山口 洋

東京都東村山市青葉町2-35

(72) 発明者 長谷川 博理

埼玉県上尾市今泉282-12

(72) 発明者 谷口 幸一郎

埼玉県上尾市原市1419-1

(72) 発明者 森本 和成

埼玉県上尾市中裏3-3-14

(74) 代理人 弁理士 伊東 辰雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 人工緑青用化成液および人工緑青処理方法

(57) 【要約】

【目的】 薬液による方法で密着性があり、黒色や褐色に変色するという事のない緑青皮膜を工業的に形成する人工緑青用化成液および人工緑青処理方法を提供する。

【構成】  $ZnCl_2$  10~200 g/l、 $H_3PO_4$  50~500 g/l、 $H_2O_2$  20~200 g/l と残部水からなり、pHが-1~2であることを特徴とする人工緑青用化成液。

(2)

特開平8-120460

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】  $ZnCl_2$  10~200g/l、 $H_3PO_4$  50~500g/l、 $H_2O_2$  20~200g/lと残部水からなり、pHが-1~2であることを特徴とする人工緑青用化成液。

【請求項2】 さらに下記(1)~(3)

(1)  $NaOH$  50g/l以下、

(2)  $Zn$  50g/l以下、

(3)  $SnCl_2$ 、 $CoCl_2$ 、 $NiCl_2$ 、エチレンジアミン四酢酸から選ばれる1種以上10g/l以下、のいずれかを少なくとも含有する請求項1に記載の人工緑青用化成液。

【請求項3】 前記pHが-0.5~0.4である請求項1または2に記載の人工緑青用化成液。

【請求項4】 請求項1、2または3に記載した化成液を、銅または銅合金材に乾燥皮膜量で20g/m<sup>2</sup>以上附着させ、その後20~80℃で湿度60%以上の環境で養生することを特徴とする人工緑青処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は銅または銅合金材の表面に人工緑青皮膜を形成するための化成液および人工緑青処理方法に関し、特に屋根材に好適に適用されるものである。

【0002】

【従来の技術】人工緑青の形成方法には大別して、薬液で化学処理する方法、緑青成分物質を含有する塗料を塗布する方法、薬液で電解処理する方法がある。

【0003】これらの方法の中で薬液で化学処理する方法による人工緑青皮膜は剥離し易く、変色する傾向があった。また、塗装法による人工緑青皮膜は塗膜が経時劣化する傾向がある。さらに、電解法による人工緑青皮膜も剥離し易い傾向がある。

【0004】特に、薬液による人工緑青処理は、塩化アンモニウム等を主体とした薬剤により塩基性塩化銅を生成させることが多い。しかし、塩基性塩化銅を主体とした皮膜は、密着性が悪く剥離する傾向が強い。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これらの課題を解消し、薬液による方法で密着性があり、黒色や褐色に変色することのない緑青皮膜を工業的に形成する人工緑青用化成液および人工緑青処理方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は $H_2O_2$ による酸化作用と $Cl^-$ 、 $Zn^{2+}$ の銅との反応を介して、りん酸銅を主体とした青白色の密着性のよい人工緑青皮膜(銅無機化合物青色系皮膜)を形成させるという知見に基づくものである。

【0007】すなわち、本発明の人工緑青用化成液は、

2

$ZnCl_2$  10~200g/l、 $H_3PO_4$  50~500g/l、 $H_2O_2$  20~200g/lと残部水からなり、pHが-1~2であることを特徴とする。

【0008】また、本発明の人工緑青用化成液は、上記成分に加えて、下記(1)~(3)

(1)  $NaOH$  50g/l以下、(2)  $Zn$  50g/l以下、(3)  $SnCl_2$ 、 $CoCl_2$ 、 $NiCl_2$ 、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)から選ばれる1種以上10g/l以下、のいずれかを少なくとも含有することができる。

【0009】本発明の人工緑青化成液において、塩化亜鉛( $ZnCl_2$ )は銅のりん酸化合物を形成することを助長する作用があり、その含有量は10~200g/lである。その含有量が10g/l未満ではその作用が不足し、200g/l超では塩化物が過剰となり密着性が低下する。

【0010】りん酸( $H_3PO_4$ )は銅のりん酸化合物を主成分とする皮膜の主成分であり、その含有量は50~500g/lである。その含有量が50g/l未満ではりん酸化合物が形成されにくく、500g/l超では増量効果がない。

【0011】過酸化水素水( $H_2O_2$ )は酸化剤であり、反応の促進に効果があり、その含有量は20~200g/lである。その含有量が20g/l未満では効果が薄く、200g/l超では増量効果がない。

【0012】水酸化ナトリウム( $NaOH$ )は化成液のpHを調整するために任意に添加するものである。この $NaOH$ は他の強アルカリ性物質に代替することも可能である。

【0013】亜鉛( $Zn$ )は上記した $ZnCl_2$ のみで含有させるより、 $Cl^-$ を抑え $Zn$ を過剰にすると、密着性が向上するので任意に粉末の形で添加するものであるが、添加量が50g/l超では密着性がかえって低下する。

【0014】塩化スズ( $SnCl_2$ )、塩化コバルト( $CoCl_2$ )、塩化ニッケル( $NiCl_2$ )、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)は、りん酸化合物を微細に生成させ、密着性を向上させるので任意に単独または組み合わせて含有するものであるが、10g/l超含有させても増量効果がない。

【0015】りん酸皮膜を生成するために、化成液のpHは-1~2に調整する必要があるが、望ましくはpH-0.5~0.4とすることが皮膜の密着性を確保する上で望ましい。

【0016】本発明の人工緑青処理方法に当っては、銅または銅合金材に通常の酸洗やブラスト処理等の前処理を行った後、表面にスプレー、ロールコート等の方法で上記した化成液を塗布する。発色を十分行うためには化成液の量を乾燥後の重量(乾燥皮膜量)で20g/m<sup>2</sup>以上となるように銅または銅合金材の表面に塗布する必

(3)

特開平8-120460

3

要がある。この段階で生成する皮膜は淡褐色と淡青色とが混ざったものであるが、これを養生処理すれば淡青色の密着性の良い皮膜が得られる。養生処理の条件は20～80℃で湿度60%以上の環境が必要である。湿度が60%未満では皮膜の青色への転移が不十分となる。時間は発色の程度を見ながら決定すればよいが、1時間以上、通常は7時間以上、望ましくは24時間以上である。

【0017】

【実施例】次に本発明の実施例について説明する。

【0018】実施例1

ZnCl<sub>2</sub>:87.9g/l、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:331.2g/l、H<sub>2</sub>O:125.0g/l、SnCl<sub>4</sub>:1.22g/l、残部水、pH=0.20の化成液を調合し、この化成液をりん脱酸銅板の上に刷毛にて50g/m<sup>2</sup>の乾燥皮膜量となるように塗布し、乾燥した。その後、このりん脱酸銅板を50℃、湿度90%の恒温恒湿器の中で24時間保持した。

【0019】その結果、淡青色の化成皮膜が得られ、これを板厚の4倍の内側曲げRで180°曲げたところ、曲げ部にはクラックは生じたが剥離はなかった。

【0020】実施例2

ZnCl<sub>2</sub>:56.8g/l、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:189.0g/l、H<sub>2</sub>O:43.7g/l、SnCl<sub>4</sub>:0.40g/l、残部水、pH=0.20の化成液を調合し、この化成液をりん脱酸銅の上に刷毛にて40g/m<sup>2</sup>の乾燥皮膜

4

量となるように塗布し、そのまま60℃、湿度80%の恒温恒湿器の中に48時間保持した。

【0021】その結果、淡青色の化成皮膜が得られ、これを板厚の4倍の内側曲げRで180°曲げたところ、曲げ部にはクラックは生じたが剥離はなかった。

【0022】実施例3

実施例1の化成液に、さらにEDTA 2g/l、NaOH 15g/l、Zn 10g/lを添加したpH0.1の化成液を調合し、実施例1と同様に試験した。得られた淡青色の化成皮膜の曲げ部にはクフクがほとんど生じず、1mmの大きさのクレスカットを入れる基準目テストにも合格した。また、約6ヶ月経過した天曝試験片には何等問題はなかった。

【0023】このようにして得られた化成皮膜のX線回折試験を行ない、結果を図1に示す。この結果、人工緑青皮膜の主成分は、塩化第一銅(CuCl)とりん酸銅(Cu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・3H<sub>2</sub>O)となっていた。

【0024】

【発明の効果】以上説明したように、本発明により化成処理された人工緑青皮膜は、優れた加工性を備え、耐候性にも優れている。従って、本発明によって、特に屋根材として極めて有益な人工緑青皮膜を形成することができ

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例3により得られた人工緑青皮膜のX線回折図。

【図1】

